



①9 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (1)

昭和49年11月22日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

ナノンセイジュシソセイブ
難燃性樹脂組成物

2. 発明者

17クニシオブマ
山口県岩国市尾津町1丁目28の7 クリス 益カ
栗 嶺 玄
(ほか1名)

3. 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝人株式会社
代表者 大 屋 晋 三

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
帝人株式会社
(7726) 弁理士 前 田 純
連絡先 (506) 4481 高山

5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書
(2) 委 任 状
(3) 願 書 副 本

1通
1通
1通

万 式
審 査

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

難燃剤により難燃化された樹脂に、該難燃剤の1/5～5重量倍の次亜リン酸のアルカリ土類金属塩を含有せしめたことを特徴とする難燃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、改良された性質を有する難燃性樹脂組成物に関する。

可燃性樹脂を難燃化する方法として、難燃剤を樹脂にブレンドしたり、反応性の難燃剤を重合せしめる方法が一般的であり、またこれらの難燃性樹脂の難燃度を更に向上させる目的で、あるいは難燃剤の使用量を低減させる目的で、例えばアチモン酸化物、有機アチモン化合物(例えばトリフェニルアチモン)の如きアチモン金属を主として使用した難燃剤が一般

①特開昭 51-59946

④3公開日 昭51.(1976) 5.25

②1特願昭 49-133442

②2出願日 昭49.(1974) 11.22

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6P70-48
66P2 48 7214 24
66P2 48 7333 48
7364 48

⑤2日本分類

25(1)A262
25(1)A261-4
25(1)D32
25(1)D41
F4 A02
25(1)C311.1

⑤1 Int.Cl²

C08K 3/32
C08L 67/02
C08L 25/06
C08L 77/00
C09K 3/38

的に広く用いられている。

しかしながら、アチモン化合物は比重が大であつたり或いは融合率尚低、特に芳香族ポリエステルや芳香族ポリカーボネートに対しては融媒として作用して、好ましく解重合や交換反応を生じさせる。

本発明者は、難燃性がより一層向上されたこれらの欠点のない難燃剤を含有する難燃性樹脂組成物について鋭意研究した結果次亜リン酸の金属塩を難燃剤として用いた難燃性樹脂組成物がかかる要件を満足することを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、難燃剤により難燃化された樹脂に、該難燃剤の1/5～5重量倍の次亜リン酸のアルカリ土類金属塩を含有せしめたことを特徴とする難燃性樹脂組成物である。

本発明における樹脂とは、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシ

レート、ポリテトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリヘキサメチレン-4,4'-ジフェニルジカルボキシレート、ポリエチレンジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリ-4-ア-オキシエトキシベンゾレート及びそれらの共重合ポリエステルの如き線状飽和芳香族ポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンの如きポリオレフィン；ビスフェノールの如きシクロヘキシリデン-4,4'-ビスフェノールの如き芳香族ジオキシ化合物をジオキシ成分とするポリカーボネート；ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタアクリレートの如きポリアクリル酸エステル等があげられる。更に、例えば不飽和ポリエステルの如き熱硬化性樹脂があげられる。

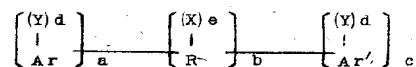
これらは1種又は2種以上のブレンド体でもよい。

本発明に於て使用される難燃剤は、よく知られている化合物を含む。一般的に言えば、ハロゲン化（臭素化または塩素化）有機化合物；二

酸化アンチモンと混合したハロゲン含有有機化合物；元素状リン；リン化合物と混合したハロゲン含有化合物またはリン-窒素結合を含有する化合物または上記各成分の2種以上の混合物を含む。

使用する難燃剤の量には、組成物中に少量で（大量であると物理的性質を損う）、しかも可燃性樹脂には自己消火性を与えるに少くとも充分存在させる限り本発明にとつて厳密な規制はない。その量は樹脂の性質および添加剤の性能によつて変化することは当業者にはよく知られている。しかしながら一般には難燃剤の量は可燃性樹脂100重量部について0.5～50重量部であり、好ましい範囲は約3～25部である。難燃性を与える原因となる元素の形で、高度に濃縮された化合物では量が少なくとも充分である。

有用なハロゲン含有化合物の中には、一般式



を有するものがある。上記式中、Rはアルキレン、アルキリデンまたは脂環式結合手であり、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、イソプロピリデン、ブチレン、イソブチレン、アミレン、シクロヘキシレン、シクロペンチリデン等；エーテル、カルボニル、アミン、硫黄含有結合手（例えばサルファイド、スルホキサイド、スルホン）、リン含有結合手からなる群から選択した結合手である。Rはまた芳香族基、アミノ基、エーテル基、カルボニル基、サルファイド基、スルホキサイド基、スルホン基、リン含有結合手等の如き基で接続されたアルキレンまたはアルキリデン結合手の2種またはそれ以上からなることもできる。Rによつて表わされる他の基は当業者にはよく判つていゝであろう。

Ar および Ar' は単環または多環炭素環式芳香族基例えばフェニレン、ピフェニレン、ターフェニレン、ナフチレン等である。ArとAr'は同じであつても異なつてもよい。

Yは有機、無機または有機金属基からなる群から選択した置換基である。Yによつて表わされる置換基には、(1)ハロゲン例えば塩素、臭素、イ素、または弗素、または(2)一般式OE（EはXに同じ一価有機基である）のエーテル基、または(3)Rによつて表わされる一価炭化水素基、または(4)他の置換基、例えばニトロ基、シアノ基等を含み、上記置換基はアリール後、例えばフェニル後1個について少なくとも1個、好ましくは2個のハロゲン原子が存在することが好ましい。1個以上のYを用いる時、それらは同じでも異なつてもよい。

Xは以下に例示する如き一価炭化水素基である。例えばアルキル基例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、デシル等；アリール基、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル、キシリル、トリル等；アラール基例えばベンジル、エチルフェニル等；脂環式基例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等；およびその中に官能基を含有する一価炭化水素基例

例えばヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル等である。1個以上のXを用いるとき、それらは同じでも異なつてもよいことは判るであろう。

dは1乃至芳香族環含有Ar またはAr' 上で置換しうる水素の数に等しい最高値の整数を示す。eは0からR上の置換しうる水素の数までの整数を表わす。a, bおよびcは0乃至整数である。bが0でないときaもcも0でない。さもなければaまたはcは(両方ともでない)0であつてもよい。bが0であるとき、芳香族基は直接炭素-炭素結合で結合している。

芳香族基、Ar およびAr' 上のヒドロキシ基またはY置換基は芳香族環上のオルソ、メタまたはパラ位で変化しうる。また各基は相互に任意の可能な幾可学的関係にあることができる。

上記一般式の範囲内に含まれるものには、ビフェニルがあり、その例を下記に示す。

2,2-ビス-(3,5-ジクロロフェニル)プロパン、ビス-(2-クロロフェニル)メタン、ビス-(2,6-ジブロモフェニル)メタン、1,

2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン。

これらのおよびその他の使用しうるビフェニルの製造法はよく知られている。上記の例における二価脂肪族基の代わりに、硫黄、酸素、スルホキシ等で置換しうる。

例えばデカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンがあげられる。

上記構造式に含まれるものに、置換ベンゼン例えば1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン、1,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ

1-ビス-(4-ヨードフェニル)エタン、1,2-ビス-(2,6-ジクロロフェニル)エタン、1,1-ビス-(2-クロロ-4-ヨードフェニル)エタン、1,1-ビス-(2-クロロ-4-メチルフェニル)エタン、1,1-ビス-(3,5-ジクロロフェニル)エタン、1,1-ビス-(3-フェニル-4-ブロモフェニル)エタン、2,6-ビス-(4,6-ジクロロナフチル)プロパン、2,2-ビス-(2,6-ジクロロフェニル)ペンタン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモフェニル)ヘキサン、ビス-(4-クロロフェニル)フェニルメタン、ビス-(3,5-ジクロロフェニル)シクロヘキシルメタン、ビス-(3-ニトロ-4-ブロモフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-2,6-ジクロロ-3-メトキシフェニル)メタン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,

ベンゼン、ヘキリクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、およびビフェニル例えば、2,2'-ジクロロビフェニル、2,4'-ジブロモビフェニル、および2,4'-ジクロロビフェニルがある。

本発明において好ましいハロゲン化合物には芳香族ハロゲン化合物例えば塩素化ベンゼン、臭素化ベンゼン、塩素化ビフェニル、塩素化ターフェニル、臭素化ビフェニル、臭素化ターフェニル、または二価アルキレンまたは酸素で分離され、かつフェニル核1個について少なくとも2個の塩素または臭素原子を有する2個のフェニル基を含む化合物、例えばジブロモビスフェノールA、及びそのヒドロキシエトキシ化物、デカブロモジフェニルエーテル等、及び上記化合物の2種以上の混合物がある。元素状リンとしては赤リンがある。

本発明に好適な難燃剤としては、リン-塩素結合を含有する化合物例えばホスホニトリルクロライド、リンエステルアミド、リン酸アミド、ホスホン酸アミド、ホスフィン酸アミド、トリ

(アジリジニル)ホスフィンオキサイドまたはテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライドがある。

これ等の難燃剤中特に好ましい難燃剤としてはポリプロモビフェニル、ポリプロモビフェニルエーテル、ヘキサプロモベンゼン、ビスフェノールAの臭素化物を含有するポリカーボネート類及び、シクロペンタジエン二置換物のハロゲン置換体等である。

本発明に使用する次亜リン酸のアルカリ土類金属塩は周期律表Ⅱa族の金属、即ちベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムの塩であるが、これらのうち、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩が特に好ましい。他族の金属塩例えばナトリウム塩、アルミニウム塩等は分解したり、難燃効果が小さかつたりする欠点がある。又、次亜リン酸塩以外のリン化合物、例えば正リン酸塩、亜リン酸塩でも分解したり、難燃効果が小さかつたりする欠点がある。次亜リン酸のアル

カリ土類金属塩のみが難燃効果が大で且つ安定であり、更に現在汎用の難燃助剤である三酸化アンチモンに比較して比重が半分以下であり、樹脂の軽量化にも役立つという利点がある。

次亜リン酸のアルカリ土類金属塩の使用量は、難燃剤に対して1/5～5倍量である。1/5未満では効果がなく、又5倍量を超えると樹脂の物性、例えば衝撃強度が低下するので好ましくない。好ましい添加量は1/3～3倍量である。

本発明の組成物は種々の方法で製造しうる。例えば可燃性樹脂(A)、次亜リン酸のアルカリ土類金属塩(B)および難燃剤(C)を適当な割合で混合して押出し混合機中に入れ成形ペレットを作る。又、(A)、(B)、(C)のうちの1種或いは2種によつてあらかじめ成形ペレットを作つた後、更に他の1種或いは2種と混合して成形ペレットを作る方法もある。この他(A)、(B)、(C)を適当な割合に混合して射出成形、又はトランスファー成形法等により直接成形することも可能である。更に、可燃性樹脂(A)の重合終結に添加混合する方

法、あるいは(A)、(B)と(C)とをそれぞれ溶解状にした後混合し、次いで非溶媒で析出させたり、析出を凝結せしめる方法があげられる。各成分樹脂および難燃性添加剤は成形の際出来るだけ水分を除去しておくことが好ましい。

更に混合に当つては、機械中の滞留時間を短くし、温度を注意して調節し、摩擦熱を利用し、樹脂と添加剤の緊密混合をうることが好ましい。

樹脂と添加剤とをより効果的に混合せしめるためには適当な溶剤、又は分散剤等を予め成分中に混合又は塗布すればよい。

本発明の組成物には、熱安定剤、光安定剤、離型剤、発泡剤、染料、顔料の如き任意の添加剤や石棉、ガラス繊維の如き補強材(通常樹脂当り5～80重量%)を配合せしめてもよい。

本発明の組成物は難燃性に優れており、更に従来難燃助剤として用いられていた三酸化アンチモンに比較して毒性も少なく、有用性の高い組成物である。

本発明の組成物は溶融成型して、繊維、ファイ

ルム、樹脂成型品等の形体にできることはいうまでもない。

次に実施例をあげる。なお、例中の「部」は「重量部」であり、限界酸素指数(L.O.I.)とは、JIS, K-7201に基づいて測定したものである。

また、固有粘度[η]はポリエステルについてはオルソクロロフェノール中35℃で測定した値であり、ポリスチレンについてはトルエン中30℃で測定した値である。

実施例1～3、比較例1～4

固有粘度0.64のポリエチレンテレフタレート(PET)、テトラプロモジフェニルエーテル(DBDE)、次亜リン酸カルシウム($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$)、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)を所定量ずつ混合し、280℃で溶解、射出成型を行つた。得られた試験片の難燃性及び機械的性能を図1表に示した。

第 1 表

例	PET (部)	DBD (部)	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ (部)	Sb ₂ O ₃ (部)	LOI (%)	引張強度	
						強度 (kg/cm)	比強度 (kg/cm ² /g/cm)
実施例 1	8.2	13.5	4.5	—	25.5	538	417
" 2	8.2	4.5	13.5	—	25.0	535	415
" 3	8.2	9	9	—	25.0	535	415
比較例 1	86.5	13.5	—	—	23.0	540	418
" 2	84.2	13.5	2.3	—	24.5	538	416
" 3	8.2	13.5	—	4.5	25.5	540	372
" 4	8.5	2.0	1.3	—	24.0	530	414

第 1 表より、本発明の組成物は難燃性に優れており、比重が小さく、体積当たりの強度が大きいことがわかる。

実施例 4 ~ 7、比較例 5 ~ 6

実施例 1 に於てその他の可燃性樹脂、難燃剤、助剤を用いた例を第 2 表にあげた。

第 2 表

例	可燃性樹脂 (部)	DBDEの 使用量 (部)	難燃剤 (部)	LOI	強度 (kg/cm)	比強度 (kg/cm ² /g/cm)
実施例 4	ポリブチレンテレフ タレート (8.2)	(13.5)	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ (4.5)	25.5	540	421
" 5	" (8.2)	(13.5)	Mg(H ₂ PO ₂) ₂ (4.5)	24.5	540	—
" 6	ポリスチレン (8.2)	(13.5)	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ (4.5)	22.0	440	—
" 7	6-ナイロソ (9.1)	(4.5)	" (4.5)	24.0	730	—
比較例 5	ポリブチレンテレフ タレート (8.2)	(13.5)	Sb ₂ O ₃ (4.5)	25.5	545	378
" 6	"	"	NaH ₂ PO ₂ (4.5)	25.0	540	—

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純 博

4. 前記以外の発明者

イワタシオジマ
山口県岩国市尾津町 28 の 2 - クラ フジ タカ トシ
倉 辻 幸 俊